

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-203840

(43)Date of publication of application : 22.07.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 05-001674

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.01.1993

(72)Inventor : OKUYAMA KAZUO
SUZUKI YOSHIO

(54) SOLID POLYELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the possibility of voltage outputs being abruptly decreased so as to enhance the output performance of a fuel cell when the fuel cell is formed by junction of an ion exchange film serving as electrolyte and gas diffusion electrodes each having at least a catalyst layer by impregnating the catalyst layer with a proton conductive material, and specifying the percentage of voids in the catalytic layer after the junction.

CONSTITUTION: An ion exchange film for use as electrolyte contains a fluorine- containing polymer that serves as its skeleton, containing at least one kind of group selected from a sulfonate group, a carboxyl group, a phosphate group and a phosphate group. Gas diffusion electrodes are each provided with a porous catalyst layer having a conductive material as an essential constituent with at least catalytic metal particles supported thereto, and a water repelling agent and a binding agent are contained therein when necessary. Any catalytic metal that works in hydrogen oxidation and oxygen reduction, such as lead, iron and manganese is usable and a proton conductive material is contained in the metal and the percentage of voids formed in the catalyst layer after junction is 65 to 90. Thus a sufficient amount of reaction gas is supplied to reaction interfaces.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
8/02	E	8821-4K		
8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

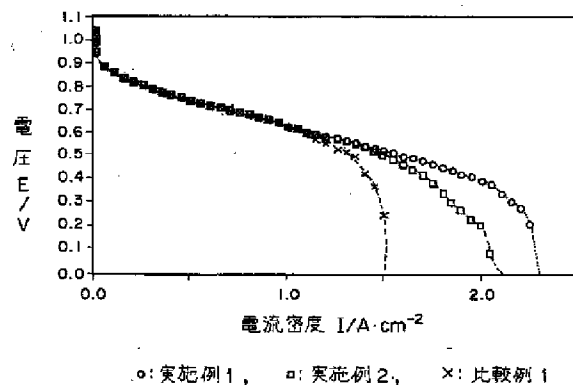
(21)出願番号	特願平5-1674	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 1 月 8 日	(72)発明者	奥山 和雄 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 良雄 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【構成】 触媒層がプロトン導伝材を含みかつ、イオン交換膜とガス拡散電極とを接合した後の触媒層内の空孔率が 65 から 90 容量%であるガス拡散電極を用いる固体高分子電解質型燃料電池。

【効果】 本発明により出力性能が大きく向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質であるイオン交換膜と、少なくとも触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、上記触媒層がプロトン導伝材を含有し、かつ、接合後の上記触媒層内の空孔率が65から90容量%であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

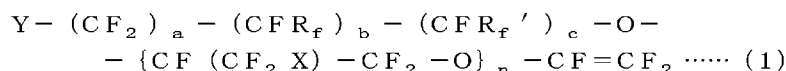
【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】低公害性と高効率という特徴により、燃料電池が注目されている。燃料電池は水素やメタノール等の燃料を酸素や空気を用いて電気化学的に酸化し、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。用いる電解質の種類によりリン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型等に分類される。この中で、低温作動性と高出力密度という特徴から、近年特にPEFCが注目されてきた。

【0003】図2にてPEFCの基本構造について説明する。同図に示すように電池本体は固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極が接合されることにより構成されている。ガス拡散電極は少なくとも触媒が担持されている層（触媒層）を有しており、従って電池反応は膜と触媒層の接合界面にて生じる。例えば電極2に水素ガスを流すと膜の接合界面で $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応が生じる。 H^+ は固体高分子電解質膜3を通して対極1に、また e^- は電極と電極をむすんだ回路を通じて対極1に移動する。この電極1に酸素ガスを流すと $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が膜と電極内触媒の界面で生じ、水が生成すると同時に電気エネルギーが得られる。

【0004】界面で電極反応が生じることから、プロトン導伝材を溶媒に溶かして電極表面に塗布してからイオン交換膜と接合したり、電極構成カーボンにあらかじめ混合した後に電極作成（特開昭61-67787号公報、同61-67788号公報）したりの工夫がされて



（式中、Yは $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ または $-\text{PO}_3\text{H}$ である。aは0～6の整数であり、bは0～6の整数であり、cは0または1である。但し $a+b+c$ は0に等しくはならない。Xは $n \geq 1$ のときC1, Br, Fまたはそれらの混合物である。nは0～6の整数であり、 R_f および R_f' は独立にF, C1, 1～10個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基および1～10個の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基からなる群から選択されるものである。）プロトン導伝材はプロトンを導伝する材料であれば良く、好ましくはスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、およ

いる。これらの電極と電解質膜の接合は加熱しながら圧をかけるホットプレス法が用いられている。しかし、接合のためのホットプレス操作により、ガス拡散電極内の触媒担持部分（触媒層）の細孔がつぶされ、結果として十分な反応ガスの供給ができなくなり出力の低下を生じるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応ガスを反応点に充分供給せしめ、出力性能を大きく向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イオン交換膜と触媒層を含むガス拡散電極との接合及び接合体の物性と出力特性の関係を鋭意検討した結果、接合後の触媒層内の細孔の大きさが出力に関係することを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は電解質であるイオン交換膜と、少なくとも触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、上記触媒層がプロトン導伝材を含有し、かつ、接合後の上記触媒層内の空孔率が65から90容量%であることを特徴とするものである。

【0007】本発明において電解質として用いるイオン交換膜は含フッ素高分子を骨格とし、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基から選ばれる少なくとも1種を有するものである。例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、1,1-ジフルオロ-2,2-ジクロロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロイソブチレン、エチレン、塩化ビニルおよびアルキルビニルエステルの第1群のモノマー、並びに、下記一般式（1）で表される第2群のモノマーで表されるものから、第1群モノマーの1種以上を必須として選ばれた2種以上、通常は2ないし3種類の共重合体である。

びホスホン酸基から選ばれた少なくとも1種を含有する含フッ素炭化水素である。

【0008】例えば、前記第1群のモノマーと前記第2群のモノマーから選ばれた、第2群モノマーを必須モノマーとする2種類あるいは3種類以上のモノマーの共重合体；前記第2群のモノマーの1種類以上の重合体；前記第2群のモノマーである、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロエタン、スルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、テトラフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロアルキル（ $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ ）スルホン酸、3-〔フルオロアルキル（ $\text{C}_6 \sim \text{C}_{11}$ ）オキシシ] -1-ア

ルキル ($C_3 \sim C_4$) スルホン酸, 3- $[\omega$ -フルオロアルカノイル ($C_6 \sim C_8$) -N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸などの一官能性含フッ素 hidroカーボンスルホン酸類; ジフルオロメタンジスルホン酸, テトラフルオロエタンジスルホン酸などの二官能性含フッ素 hidroカーボンスルホン酸類; トリフルオロメタンベンゼンスルホン酸などの含フッ素芳香族スルホン酸誘導体; トリフルオロ酸類, フルオロアルキル ($C_2 \sim C_{20}$) カルボン酸, パーフルオロアルキル ($C_7 \sim C_{13}$) カルボン酸などの一官能性含フッ素 hidroカーボンカルボン酸類; テトラフルオロエタンジカルボン酸などの二官能性含フッ素 hidroカーボンカルボン酸類; ジフルオロメタンジカルボン酸などの含フッ素 hidroカーボンホスホン酸類; チオスルホン酸類; トリフルオロメタンスルホンイミドなどのフルオロスルホンイミド類; モノパーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{16}$) リン酸などであり、これらは単独、あるいは2種類以上の混合で用いられる。

【0009】重合体はモノマー2分子以上結合しておればよく、好ましくはその分子量が5000以上である。分子量が大きい方が触媒層の導電材への絡まりが良好となり耐久性の点でより好ましい。これらは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、および上記溶媒群から選ばれた2種類以上の混合物、さらには、上記溶媒群と水との混合物等の水溶性媒体に溶解して用いることができる。

【0010】本発明のガス拡散電極は、少なくとも触媒金属の微粒子を担持した導電材を必須構成物とする多孔性触媒層を有しており、必要に応じて撥水剤と結着剤を含んでもよい。触媒金属としては、水素の酸化反応あるいは酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば良く、例えば、鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、ロジウム、又はそれらの合金から選択することができる。触媒粒径は、10 Åから300 Åが良く、好ましくは15 Åから100 Åである。触媒粒径10 Å未満のものは現実的に作成が困難であり、一方300 Åより大きいと触媒性能が低下する。

【0011】導電材への触媒の担持は、粉末状カーボンに担持しても良いし、触媒層形成後に担持しても良い。触媒担持量は電極形成後において0.01~10 mg/cm²であり、好ましくは0.1~0.5 mg/cm²である。触媒が0.01 mg/cm²未満では性能が低下し、一方、10 mg/cm²より大では触媒によるコストが大きい。触媒層を構成する導電材は電子導伝性物質であればよく、例えば各種金属やカーボン材料などがある。カーボン材料としては、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、

アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等があり、単独あるいは混合して使用できる。必要に応じて用いる撥水剤は撥水性を有していれば良く、例えば、フッ素化カーボン等が好ましい。必要に応じて用いる結着剤は結着性を有していれば良く、例えば、各種樹脂などが用いられる。これらの中で一般に用いられるのが撥水剤と結着剤を兼ねるテフロン系化合物であり、好ましくは融点が400℃以下の物が適しており、より好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などがある。

【0012】プロトン導伝材を電極原料粉末に溶液あるいは粉末で混合した後触媒層として成形してもよいし、電極形成後に電極の触媒を担持している側からプロトン導伝材溶液を含浸してもよい。また、電極は触媒を担持した導電材を含有する触媒層だけから成っていても良いし、該触媒層と触媒を担持しない導電材層との積層でもよい。さらに、この電極と導電材を用いたクロスとの複合物として使用してもよい。

【0013】膜とガス拡散電極の接合は加温、加圧できる装置を用いて実施される。特定の装置はなく、一般的には例えばホットプレス機、ロールプレス機等が用いられる。プレス温度は使用した電解質膜のガラス転移温度以上であれば良く、好ましくは120℃から250℃である。プレス圧力は使用するガス拡散電極(触媒層)の固さに依存し、約5 kg/cm²から200 kg/cm²であり、好ましくは20 kg/cm²から100 kg/cm²である。5 kg/cm²より小さい圧力では膜と電極の接合が不十分になり、一方、200 kg/cm²以上では触媒層内空孔の減少が大きい。ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサーを入れると効果が大きい。また、水の共存下で電解質膜を湿潤させた状態でホットプレスするのもよい。接合された触媒層の空孔率は65から90容量%であり、より好ましくは70から80容量%のものである。空孔率65容量%より小さいと原料ガスの供給が不十分となり、一方90容量%より大では触媒を担持した反応点の絶対量が少なくなつて性能の低下の原因となる。

【0014】前述のように電気化学反応が生じるのは、液体(水)、固体(電子、及びプロトン)、気体(水素ガスあるいは酸素ガス)の三相界面であり、この中で気体及び液体は、電極内の孔を通して反応点に移動あるいは反応点から排出される。従つて電極内の孔の量及び形状が重要であり、特に、触媒が存在する層(触媒層)の孔量が最も性能に影響を与える。ガス拡散電極の構成物により、固さ(孔の保持力)が各々異なってくる。従つてその接合条件が同一であっても、得られる触媒層内孔量は電極によって全く違う。燃料電池として使用する状態での触媒層内孔量を制御したガス拡散電極を用いるこ

とは燃料電池の発電メカニズムに直結した発想であり、性能向上に大きく寄与するものである。

【0015】

【実施例】

【0016】

【実施例1】本実施例で使用したガス拡散電極（米国E-TEK Inc. 社製）は、触媒層とカーボンファイバー織布部から成っており、触媒層が52重量%を占めること、及び触媒層は、直径10 μ m以下の孔のみ有し、カーボンファイバー層はそれより大きな孔のみ有していることを水銀圧入法ポロシメーターポアサイザー9320（（株）島津製作所製）による測定で確認した。

【0017】面積が10cm²のガス拡散電極（米国E-TEK Inc. 社製）、白金担持量の0.38mg/cm²を6枚用意し、5重量%濃度のナフィオン溶液（米国Aldrich社製）を電極表面に0.162ml塗布後70℃にて2時間減圧乾燥した。乾燥後重量測定したところ、ナフィオン塗布量は0.6mg/cm²であった。得られた電極の2枚で厚み120 μ mのアシプレックス膜（商標 旭化成工業（株）製）をはさみ、加えて電極の大きさに穴をあけた厚み270 μ mのガラス繊維を含むテフロンシートを膜の両側にスペーサーとして用いて、30kg/cm²の圧力で140℃、90秒間プレスした。同様な方法で合計2枚の接合体を作成した。接合しない電極及び接合後の電極を水銀圧入法ポロシメーターポアサイザー9320（（株）島津製作所製）にて測定したところ、接合前の触媒層空孔率77

%、接合後の触媒層空孔率74%であった。この接合体を用いて、図3に示す評価装置にて出力評価を行った。セル温度90℃圧力3atmである。限界電流密度が2.3A/cm²であった。

【0018】

【実施例2】実施例1と同じ濃度のナフィオン溶液を塗布したガス拡散電極を4枚用意した。2枚の電極でアシプレックス膜をはさみ、そのまま、20kg/cm²の圧力にて140℃、90秒間ホットプレスした。同様に合計2枚の接合体を作成した。1枚の接合体の触媒層内空孔率を測定したところ73%であった。他の1枚を用いて、図3の評価装置にて出力評価を行なった。限界電流密度は2.1A/cm²であった。

【0019】

【比較例1】実施例1、2と同じナフィオン溶液を塗布した電極を4枚用意した。2枚の電極でアシプレックス膜をはさみ、そのまま80kg/cm²の圧力にて140℃、90秒間ホットプレスした。同様に合計2枚の接合体を作成した。1枚の接合体の触媒層内空孔率を測定したところ60%であった。他の1枚を用いて、図3の評価装置にて出力評価を行なったところ限界電流密度は1.5A/cm²であった。

【0020】実施例1、2と比較例1における接合体の触媒層内空孔率及び評価結果の限界電流密度を表1、また出力特性を図1にまとめて示した。

【0021】

【表1】

例	電極触媒層内空孔率			限界電流密度 (A/cm ²)
	接合前(%)	接合後(%)	減少率(%)	
実施例1	77	74	3.9	2.3
実施例2	77	73	5.2	2.1
比較例	77	60	16.9	1.5

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明の燃料電池では反応界面への反応ガスの供給が充分行なわれ、その結果として出力電圧の急激な減少がなく、性能が大幅に向上する効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～2及び比較例1における出力電圧と電流密度の関係を示すグラフ図である。

【図2】固体高分子電解質型燃料電池の接合体の説明図

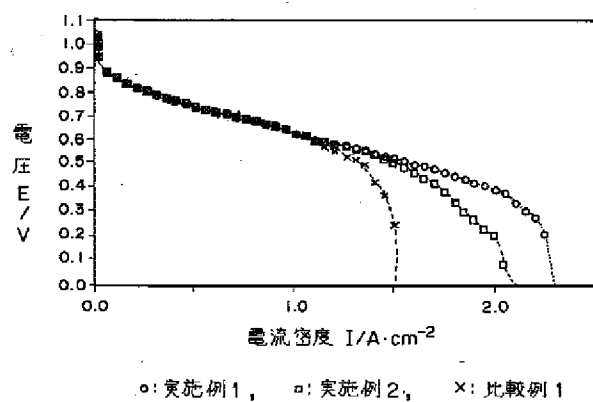
である。

【図3】接合体の評価装置図の説明図である。

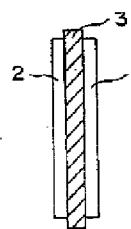
【符号の説明】

- 1：酸素極のガス拡散電極
- 2：水素極ガス拡散電極
- 3：固体高分子電解質膜
- 4：燃料電池セル
- 5：加湿器
- 6：純水

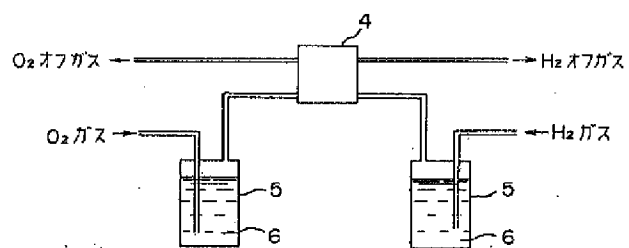
【図1】



【図2】



【図3】



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which the above-mentioned catalyst bed contains a proton conductive material, and is characterized by the void content in the above-mentioned catalyst bed after junction being 65 to 90 capacity % in the fuel cell which joined the ion exchange membrane which is an electrolyte, and the gas diffusion electrode which has a catalyst bed at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell (PEFC).

[0002]

[Description of the Prior Art] According to low-pollution nature and the description of being efficient, the fuel cell attracts attention. A fuel cell oxidizes fuels, such as hydrogen and a methanol, electrochemically using oxygen or air, and takes out the chemical energy of a fuel as electrical energy. It is classified into a phosphoric-acid mold, a melting carbonate mold, a solid acid ghost mold, etc. according to the class of electrolyte to be used. In this, PEFC has attracted attention from the description of low-temperature actuation nature and high power density especially in recent years.

[0003] Drawing 2 explains the basic structure of PEFC. As shown in this drawing, the cell proper is constituted by joining a gas diffusion electrode to the both sides of the solid-state polyelectrolyte film. The gas diffusion electrode has the layer (catalyst bed) with which the catalyst is supported at least, therefore a cell reaction is produced in the junction interface of the film and a catalyst bed. For example, when hydrogen gas is poured to an electrode 2, it is $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ at a membranous junction interface. - A reaction arises. H^+ It passes along the solid-state polyelectrolyte film 3, and is e^- to a counter electrode 1 again. - It moves to a counter electrode 1 through the circuit which tied the electrode and the electrode. Electrical energy is obtained at the same time the reaction of $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ will arise in the interface of the film and electrode inner contact intermediation and water will generate, if oxygen gas is passed to this electrode 1.

[0004] After it melts a proton conductive material to a solvent since electrode reaction arises in an interface, and applying to an electrode surface, join to an ion exchange membrane, or after mixing beforehand to electrode configuration carbon, electrode creation (JP, 61-67787, A, 61-67788 official report) is carried out, or the thing work is carried out. The hot pressing to which ** is applied is used heating junction of these electrodes and electrolyte membranes. However, the pore of the catalyst support part in a gas diffusion electrode (catalyst bed) is crushed by the hotpress actuation for junction, supply of reactant gas sufficient as a result becomes impossible, and there is a problem of producing the fall of an output.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes a reacting point supply reactant gas enough, and aims at raising the output engine performance greatly.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of considering wholeheartedly the junction to ion

exchange membrane and the gas diffusion electrode containing a catalyst bed, and the relation between the physical properties of a zygote, and output characteristics, this invention persons found out that the magnitude of the pore in the catalyst bed after junction was related to an output, and resulted in this invention. That is, in the fuel cell which joined the ion exchange membrane which is an electrolyte, and the gas diffusion electrode which has a catalyst bed at least, the above-mentioned catalyst bed contains a proton conductive material, and this invention is characterized by the void content in the above-mentioned catalyst bed after junction being 65 to 90 capacity %.

[0007] The ion exchange membrane used as an electrolyte in this invention makes a fluorine-containing giant molecule a frame, and has at least one sort chosen from a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a phosphonic acid radical. For example, tetrafluoroethylene, trifluoro monochloro ethylene, Trifluoro ethylene, vinylidene fluoride, 1, and 1-difluoro - 2 and 2-dichloro ECHIEN, 1 and 1-difluoro-2-chloroethylene, hexafluoropropylene, 1, 1, 1, 3, and 3-pentafluoropropylene, an octafluoro isobutylene, one or more sorts of the 1st group monomer were chosen from what is expressed with the monomer of the 2nd group expressed with the following general formula (1) to the monomer of the 1st group of ethylene, a vinyl chloride, and alkyl vinyl ester, and a list as indispensable -- two or more sorts are usually 2 thru/or three kinds of copolymers.

$$Y-(CF_2)_a-(CFR_f)_b-(CFR_{f'})_c-O-\{CF(CF_2X)-CF_2-O\}_n-CF=CF_2 \dots (1)$$

(Y is $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_3H_2$, or $-PO_3H$ among a formula.) a is the integer of 0-6, b is the integer of 0-6, and c is 0 or 1. However, $a+b+c$ does not become equal to 0. X is Cl, Br, F, or those mixture at the time of $n \geq 1$. n is the integer of 0-6 and is Rf. And Rf' is chosen from the group which consists of a fluoro chloro alkyl group which has the perfluoro-alkyl group and 1-10 carbon atoms which have F, Cl, and 1-10 carbon atoms independently. A proton conductive material is a fluorine-containing hydrocarbon which contains at least one sort preferably chosen from the sulfonic group, the carboxyl group, the phosphoric-acid radical, and the phosphonic acid radical that what is necessary is just the ingredient which **** a proton.

[0008] For example, were chosen out of the monomer of said 1st group, and the monomer of said 2nd group. copolymer [of two kinds which make the 2nd group monomer an indispensable monomer, or three kinds or more of monomers]; -- 1 or more kinds of polymers; of the monomer of said 2nd group -- it is the monomer of said 2nd group -- Trifluoro methansulfonic acid, fluoro ethane, a sulfonic acid, trifluoro ethane sulfonic acid, a tetrafluoro propane sulfonic acid, a perfluoroalkyl (C4 - C12) sulfonic acid, 3-[fluoro alkyl () [C6] - C11 oxine]-1-alkyl () [C3] - C4 A sulfonic acid, 3-[omega-fluoro alkanoyl () [C6] - C8 1 functionality fluorine-containing hydrocarbon sulfonic acids, such as a -N-ethylamino]-1-propane sulfonic acid; Bifunctional fluorine-containing hydrocarbon sulfonic-acids [, such as a difluoromethane disulfon acid and tetrafluoro ethane disulfonic acid,]; 1 functionality fluorine-containing hydrocarbon carboxylic-acid; fluorine-containing aromatic series sulfonic-acid derivative [, such as trifluoromethane benzenesulfonic acid,]; -- trifluoro -- acids, a fluoro alkyl (C2 - C20) carboxylic acid, a perfluoroalkyl (C7 - C13) carboxylic acid, etc. bifunctional fluorine-containing hydrocarbon carboxylic-acids [, such as tetrafluoro ethane dicarboxylic acid,]; -- fluorine-containing hydrocarbon phosphonic acid [, such as difluoromethane dicarboxylic acid,]; -- thiosulfonic acid; -- fluoro sulfone imide [, such as trifluoromethane sulfone imide,]; -- It is a mono-perfluoroalkyl (C6 - C16) phosphoric acid etc., and these are used by independence or two or more kinds of mixing.

[0009] The molecular weight is 5000 or more preferably that what is necessary is just to have

combined the polymer more than monomer dyad. ***** to the electric conduction material of a catalyst bed becomes good, and the one where molecular weight is larger is more desirable in respect of endurance. It can dissolve in water-soluble media, such as mixture of the above-mentioned solvent group and water, and these can be used for cyclic ether, such as polar solvents, such as alcohols [, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol,], N, and N'-dimethylacetamide, N, and N'-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a sulfolane, and a tetrahydrofuran, and two or more kinds of mixture chosen from the above-mentioned solvent group, and a pan.

[0010] The gas diffusion electrode of this invention has the porous catalyst bed which uses as an indispensable structure the electric conduction material which supported the particle of a catalyst metal at least, and may also contain water repellent and a binder if needed. It can choose from lead, iron, manganese, cobalt, chromium, a gallium, vanadium, a tungsten, a ruthenium, iridium, palladium, rhodiums, or those alloys that what is necessary is just what has a catalysis for oxidation reaction of hydrogen, or the reduction reaction of oxygen as a catalyst metal. Catalyst particle size has 10 to good 300A, and it is 15A to 100A preferably. If the thing with a catalyst particle size of less than 10A is difficult to create and actually larger than 300A on the other hand, the catalyst engine performance will fall.

[0011] Support of the catalyst to electric conduction material may be supported to powdered carbon, and may be supported after catalyst bed shaping. The amount of catalyst support is 0.01 - 10 mg/cm² after electrode shaping, and is 0.1 - 0.5 mg/cm² preferably. The engine performance falls [a catalyst] less than [0.01mg //cm] by two, and, on the other hand, the cost by the catalyst is larger than 10 mg/cm² in size. The electric conduction material which constitutes a catalyst bed has various metals, a carbon ingredient, etc. that what is necessary is just the electronic conductive matter. there are carbon black, such as furnace black, channel black, and acetylene black, activated carbon, a graphite, etc., for example, and independent as a carbon ingredient, -- or it can be mixed and used. The water repellent used if needed has [that what is necessary is just to have water repellence] desirable fluorination carbon etc. Various resin etc. is used that the binder used if needed should just have the binding property. Generally the Teflon system compound which serves both as water repellent and a binder is used in these, the melting point is [the object 400 degrees C or less] preferably suitable, and there are a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, etc. more preferably.

[0012] After mixing a proton conductive material with a solution or powder to electrode raw material powder, you may fabricate as a catalyst bed, and you may sink in a proton conductive material solution from the side which is supporting the catalyst of an electrode after electrode shaping. Moreover, the electrode may consist only of the catalyst bed containing the electric conduction material which supported the catalyst, and the laminating of this catalyst bed and the electric conduction material layer which does not support a catalyst is sufficient as it. Furthermore, you may use it as a composite of this electrode and the cross using electric conduction material.

[0013] Junction of the film and a gas diffusion electrode is carried out using the equipment which can be warmed and pressurized. There is no specific equipment and, generally a hotpress machine, a roll press machine, etc. are used. Press temperature is 120 degrees C to 250 degrees C preferably that what is necessary is just more than the glass transition temperature of the used electrolyte membrane. the hardness of the gas diffusion electrode (catalyst bed) which uses a press pressure -- depending -- about 5kg/cm² from -- 200kg/cm² it is -- desirable -- 20kg/cm²

from -- 100kg/cm² it is . 5kg/cm² By the small pressure, adhesion of the film and an electrode becomes inadequate, and, on the other hand, it is 200kg/cm². Reduction of the hole in a catalyst bed is above large. Effectiveness is large when a spacer thinner than the thickness of an electrode is put in at the time of a hotpress. Moreover, it is also good under coexistence of water to carry out the hotpress of the electrolyte membrane, where humidity is carried out. The void content of the joined catalyst bed is 65 to 90 capacity %, and is the thing of 70 to 80 capacity % more preferably. If smaller than void content 65 capacity %, supplying [of material gas] will become inadequate, and on the other hand, the absolute magnitude of the reacting point which supported the catalyst with size decreases, and it becomes the cause of performance degradation from 90 capacity %.

[0014] It is the three-phase zone of a liquid(water), a solid-state (an electron and proton), and a gas (hydrogen gas or oxygen gas) which electrochemical reaction produces as mentioned above, and a gas and a liquid are discharged by the reacting point from migration or a reacting point through the hole in an electrode in this. Therefore, the amount and configuration of a hole in an electrode are important, and **** of the layer (catalyst bed) in which a catalyst exists especially affects the engine performance most. With structures of a gas diffusion electrode, hardness (holding power of a hole) changes respectively. Therefore, even if the junction condition is the same, the amount of catalyst bed inner holes obtained completely changes with electrodes. It is the way of thinking linking directly to the generation-of-electrical-energy mechanism of a fuel cell to use the gas diffusion electrode which controlled the amount of catalyst bed inner holes in the condition of using it as a fuel cell, and it contributes to the improvement in the engine performance greatly.

[0015]

[Example]

[0016]

[Example 1] The gas diffusion electrode (U.S. E-TEK Inc. company make) used by this example consisted of a catalyst bed and the carbon fiber textile-fabrics section, only a hole with a diameter of 10 micrometers or less has that a catalyst bed occupies 52 % of the weight and a catalyst bed, and the carbon fiber layer checked having only the bigger hole than it by measurement by the method-of-mercury-penetration porosimeter pore sizer 9320 (Shimadzu Make).

[0017] Area is 2 10cm. 0.38 mg/cm² of a gas diffusion electrode (U.S. E-TEK Inc. company make) and the amount of platinum support Six sheets were prepared and reduced pressure drying of the Nafion solution (product made from U.S. Aldrich) of concentration was carried out to the electrode surface at 70 degrees C after 0.162ml spreading 5% of the weight for 2 hours. When the after [desiccation] gravimetry was carried out, the Nafion coverage was 0.6 mg/cm². The Teflon sheet containing a glass fiber with a thickness of 270 micrometers which sandwiched the ASHIPU REXX film (trademark Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) with a thickness of 120 micrometers, and made the hole in the magnitude of an electrode in addition by two sheets of the obtained electrode is used for membranous both sides as a spacer, and it is 30kg/cm². 140 degrees C was pressed for 90 seconds by the pressure. The zygote of a total of two sheets was created by the same approach. When the electrode which is not joined and the electrode after junction were measured by the method-of-mercury-penetration porosimeter pore sizer 9320 (Shimadzu Make), they were 77% of catalyst bed void contents before junction, and 74% of catalyst bed void contents after junction. The evaluation equipment shown in drawing 3 performed output evaluation using this zygote. It is cel temperature 90 degree-C pressure 3atm.

limiting current density -- 2.3 A/cm² it was .

[0018]

[Example 2] The gas diffusion electrode which applied the Nafion solution of the same concentration as an example 1 was prepared four sheets. The ASHIPU REXX film is inserted with the electrode of two sheets, and it is 20kg/cm² as it is. The hotpress of the 140 degrees C was carried out for 90 seconds by the pressure. The zygote of a total of two sheets was created similarly. It was 73% when the void content in a catalyst bed of the zygote of one sheet was measured. The evaluation equipment of drawing 3 performed output evaluation using other one sheet. limiting current density -- 2.1 A/cm² it was .

[0019]

[The example 1 of a comparison] The electrode which applied the same Nafion solution as examples 1 and 2 was prepared four sheets. The ASHIPU REXX film is inserted with the electrode of two sheets, and it is 80kg/cm² as it is. The hotpress of the 140 degrees C was carried out for 90 seconds by the pressure. The zygote of a total of two sheets was created similarly. It was 60% when the void content in a catalyst bed of the zygote of one sheet was measured. the place which performed output evaluation with the evaluation equipment of drawing 3 using other one sheet -- limiting current density -- 1.5 A/cm² it was .

[0020] The limiting current density of the void content in a catalyst bed of the zygote in examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison and an evaluation result was summarized in Table 1, output characteristics were summarized to drawing 1 , and it was shown.

[0021]

[Table 1]

例	電極触媒層内空孔率			限界電流密度 (A/cm ²)
	接合前(%)	接合後(%)	減少率(%)	
実施例 1	77	74	3.9	2.3
実施例 2	77	73	5.2	2.1
比較例	77	60	16.9	1.5

[0022]

[Effect of the Invention] As explained above, in the fuel cell of this invention, supply of the reactant gas to a reaction interface is performed enough, there is no rapid reduction of output voltage as the result, and the effectiveness that the engine performance improves sharply is done so.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graphical representation showing the relation between the output voltage in examples 1-2 and the example 1 of a comparison, and current density.

[Drawing 2] It is the explanatory view of the zygote of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[Drawing 3] It is the evaluation equipment description-of-drawing Fig. of a zygote.

[Description of Notations]

- 1: The gas diffusion electrode of an oxygen pole
- 2: Hydrogen pole gas diffusion electrode
- 3: Solid-state polyelectrolyte film
- 4: Fuel cell cel
- 5: Humidifier
- 6: Pure water

[Translation done.]